



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0021967
(43) 공개일자 2008년03월10일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0085258

(22) 출원일자 2006년09월05일

심사청구일자 2006년09월08일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김우년

서울 강남구 일원동 731 한솔아파트 107동 401호

한미선

서울 성북구 안암동1가 270번지 205호

정지웅

서울 서초구 반포동 삼호가든아파트 4차 가동 204호

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 8 항

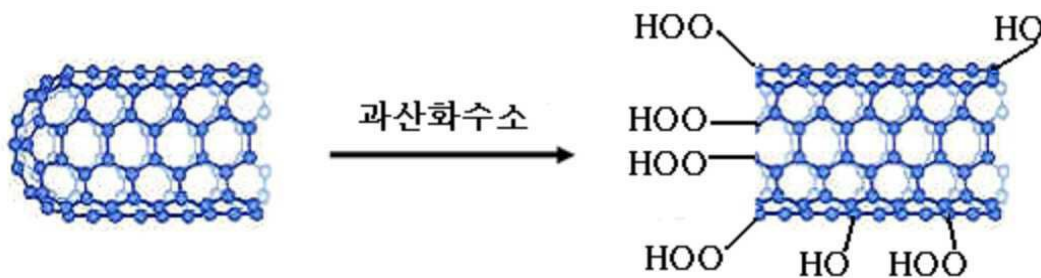
(54) 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법, 이를 이용한 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조 방법 및 탄소나노튜브/고분자 복합체

(57) 요약

탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법, 이를 이용한 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법 및 탄소나노튜브/고분자 복합체가 제공된다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법은 탄소나노튜브를 과산화수소 용액 내에서 30~70℃의 온도로, 50~130분간 초음파처리하는 제1단계; 상기 제1단계 생성물의 pH를 조정하는 제2단계; 및 상기 제2단계 생성물을 동결건조하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법은 탄소나노튜브의 분산성을 증가시키며, 분산성이 우수하고, 전기적 특성 및 유변학(Rheology)특성이 우수한 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조가 가능하며, 본 발명에 따른 탄소나노튜브/고분자 복합체는 전기전도도가 우수한 결과 우수한 전자과차폐효과도 갖는다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브를 과산화수소 용액 내에서 30~70℃의 온도로, 50~130분간 초음파처리하는 제1단계;

상기 제1단계 생성물의 pH를 조정하는 제2단계; 및

상기 제2단계 생성물을 동결건조하는 제3단계를 포함하는 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽나노튜브(MWNT) 또는 단중벽나노튜브(SWNT)인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제2단계의 pH는 5.0~7.0인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법.

청구항 4

상기 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브와 고분자를 용매 중에서 초음파처리하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 용매는 물, 테트라하이드로퓨란(THF; Tetrahydrofuran), 디메틸포름아미드(DMF; Dimethylformamide), 톨루엔(toluene), 에탄올(ethanol) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 고분자는 폴리카보네이트인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 중량 대비 탄소나노튜브 함량은 0.5~2.0중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법.

청구항 8

상기 제 4항의 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브/고분자 복합체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<8> 본 발명은 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 분산성, 전기적 특성 및 유변학(Rheology)특성 등이 우수한 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조가 가능한 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법, 이를 이용한 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법 및 탄소나노튜브/고분자 복합체에 관한 것이다.

<9> 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 처음으로 Iijima가 전기방전법을 사용하여 발견한 이래 국내외적으로 이

새로운 탄소물질에 대한 관심이 증대되어 많은 연구가 진행 중이다. Iijima가 처음으로 발견한 탄소나노튜브는 강철보다 200배가 더 강한 기계적 특성, 우수한 탄성률, 진공 상태에서 2800℃의 온도에서도 견디는 내열특성, 다이아몬드의 두배에 가까운 열전도도 및 구리와 비교하여 1000배가량 높은 전류 이송 능력 등을 보유하고 있어, 모든 공학분야에서의 응용 가능성이 매우 높은 것으로 평가되고 있다.

<10> 탄소나노튜브는 통상 직경이 1 내지 100나노미터(nm)이고, 길이는 수 나노미터(nm)부터 수십 마이크로미터(μ m)인 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 탄소재료이다. 탄소나노튜브는 탄소원자 1개가 3개의 다른 탄소원자와 결합되어 이루어진 벌집모양의 평면형 탄소구조가 말려서 튜브모양을 하고 있다. 탄소나노튜브에도 여러 가지 종류가 있으며, 나노튜브를 구성하는 벽의 개수에 따라서는 다중벽 나노튜브(multi-walled nanotube, MWNT), 단일벽 나노튜브(single-walled nanotube, SWNT)로 나눌 수 있는데, 2개 이상의 벽으로 구성되어 있는 경우를 다중벽 나노튜브라 하고, 1개의 벽으로만 구성되어 있는 경우를 단일벽 나노튜브라 한다.

<11> 탄소나노튜브는 높은 표면적과 종횡비로 인하여 기존의 탄소섬유에 비하여 훨씬 적은 양의 첨가만으로도 전기적 성질에서의 임계함량(percolation threshold; 탄소나노튜브/고분자 복합체가 전기전도도를 나타내는 탄소나노튜브의 최소함량)을 이룰 수 있는 장점 역시 가지고 있다. 기존의 탄소섬유의 경우 통상적인 전기적 성질에서의 임계함량은 8~20중량%임에 반해 탄소나노튜브를 사용할 경우 임계함량이 감소하며, Potschke는 폴리카보네이트에 대한 연구결과 탄소나노튜브의 임계함량이 2중량%라고 보고한 바 있다(European Polymer Journal 40 (2004) 137-148). 그러나 이 값 역시 그다지 작지 않다는 문제점이 있었다.

<12> 또한, 탄소나노튜브는 높은 전기 전도성, 열적 안정성, 인장강도 및 복원성으로 인하여 다양한 복합재료의 첨가제로 활용되고 있다. 탄소나노튜브가 첨가된 기능성 복합재료를 만들기 위해서는 탄소나노튜브의 다발들을 효과적으로 용매에 분산시키는 것이 중요하다. 예를 들어 탄소나노튜브가 분산된 고분자 복합재료를 만들기 위해서는 고분자 매트릭스(matrix)에 탄소나노튜브를 균일하게 분산시킬 수 있어야 한다. 그러나 탄소나노튜브는 긴 길이와 탄소나노튜브 상호간의 강한 인력으로 인하여 용매에 대해 매우 낮은 분산도를 갖는다는 문제점이 있었다.

<13> 이러한 문제점을 개선하고자 탄소나노튜브에 대해 화학적 및 물리적 전처리(pre-treatment)과정을 통해 분산력을 갖게 함으로써 고분자 재료와 혼합될 수 있는 방법에 관한 기술들이 많이 연구되고 있다.

<14> 현재까지 알려진 방법으로는 주로 탄소나노튜브 소재 자체의 분산성을 높이기 위하여 황산, 염산, 질산 등의 강산성 용액으로 탄소나노튜브 표면을 산화시키는 방법이 있으나, 강산성 용액의 사용에 따른 부산물에 대한 처리가 어렵다는 등의 문제점이 있었고, 산성용액으로 처리한 탄소나노튜브를 열건조 하는 경우, 탄소나노튜브의 분산성이 충분하지 않다는 문제점이 있었다.

<15> 또한 상술한 바와 같이 탄소나노튜브 표면개질에 의해 분산력을 갖게 하는 방법 외에 분산성이 우수한 탄소나노튜브/고분자복합체 자체를 형성하기 위한 방법에 관한 연구는 충분히 이루어지고 있지 않다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<16> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 분산성을 증가시키는 전처리 방법을 제공하는 것이다.

<17> 본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 분산성, 전기적 특성 및 유변학(Rheology)특성이 우수한 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법을 제공하는 것이다.

<18> 본 발명이 이루고자 하는 세번째 기술적 과제는 분산성, 전기적 특성 및 유변학(Rheology)특성이 우수한 탄소나노튜브/고분자 복합체를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<19> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 탄소나노튜브를 과산화수소 용액 내에서 30~70℃의 온도로, 50~130분간 초음파처리하는 제1단계; 상기 제1단계 생성물의 pH를 조정하는 제2단계; 및 상기 제2단계 생성물을 동결건조하는 제3단계를 포함하는 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법을 제공한다.

<20> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브는 다중벽나노튜브(MWNT) 또는 단일벽나노튜브(SWNT)일 수 있다.

- <21> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 제2단계의 pH는 5.0~7.0일 수 있다.
- <22> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브와 고분자를 용매 중에서 초음파처리하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법을 제공한다.
- <23> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 용매는 물, 테트라하이드로퓨란(THF; Tetrahydrofuran), 디메틸포름아미드(DMF; Dimethylformamide), 톨루엔(toluene), 에탄올(ethanol) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <24> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 고분자는 폴리카보네이트일 수 있다.
- <25> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리카보네이트 중량 대비 탄소나노튜브 함량은 0.5~2.0중량%일 수 있다.
- <26> 본 발명은 상기 세번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브/고분자 복합체를 제공한다.
- <27> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <28> 본 발명에 따른 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법은 탄소나노튜브를 과산화수소 용액 내에서 30~70℃의 온도로, 50~130분간 초음파처리하는 제1단계; 상기 제1단계 생성물의 pH를 조정하는 제2단계; 및 상기 제2단계 생성물을 동결건조하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <29> 상기 제1단계에서 탄소나노튜브를 과산화수소 용액 내에서 30~70℃의 온도로, 50~130분간 초음파처리 함으로써, 과산화수소에 의해 탄소나노튜브를 적절한 길이를 갖도록 치환하여 산화처리 할 수 있고, 초음파에 의해 얽혀져 있는 탄소나노튜브를 풀어줄 수 있다. 상기와 같은 과산화수소와 초음파처리의 동시처리에 의해 탄소나노튜브의 길이를 짧게 하고 탄소나노튜브 상호간의 거리를 일정하게 유지시켜줌으로써 탄소나노튜브가 분산성을 갖도록 할 수 있다. 또한 도 1에서 보는 바와 같이 상기 산화처리에 의해 탄소나노튜브의 탄소가 카르복실기 및 하이드록시기로 치환되어, 산화된 탄소나노튜브의 작용기들이 탄소나노튜브간 상호 반발력을 증가시켜 탄소나노튜브의 분산성을 증가시킬 수 있다. 상기 초음파처리시 처리온도가 30℃미만인 경우는 산화가 불충분할 염려가 있고, 70℃초과의 경우는 지나치게 산화될 염려가 있다. 또한, 처리시간이 50분 미만인 경우는 산화가 불충분할 염려가 있으며, 처리시간이 130분을 초과하는 경우는 지나치게 탄소나노튜브가 산화될 염려가 있다.
- <30> 상기 제1단계에서 얻어진 혼합물 용액은 상온에서 방치하여 온도를 낮춘 후 원심분리기를 이용하여 분리할 수 있다. 분리되어 얻어진 혼합물 용액은 과산화수소를 분리 및 제거하고 증류수로 다시 혼합물을 만든 후 원심분리기를 이용하여 용액을 분리하는 과정을 통해 pH를 중성에 가까운 정도로 조정하는 상기 제2단계를 거칠 수 있다. 상기 제2단계과정을 통해 pH를 조정함으로써 과산화수소를 제거하여 탄소나노튜브가 지나치게 산화됨으로써, 전기적 성질이나 유변학적 성질이 저하되는 것을 막을 수 있다. 탄소나노튜브가 지나치게 산화되는 경우, 탄소나노튜브 각각의 길이가 짧아지게 되고, 길이가 짧아진 상태의 탄소나노튜브는 서로 응집하게 되기 때문이라 할 수 있다.
- <31> 상기 제3단계과정을 통해 상기 제2단계 생성물을 동결건조함으로써, 종래 열건조에 의한 분산성의 문제점을 해결할 수 있다. 종래의 열건조방법에 의할 경우, 탄소나노튜브가 열 및 열건조시 완전히 증발되지 않고 남아있는 과산화수소에 의해 계속 산화가 진행되어 탄소나노튜브 길이가 짧아질 뿐만 아니라, 열에 의한 용매의 증발로 탄소나노튜브간 거리가 가까워지게 되므로 반데르발스 인력이 용매가 제거되어 좁아진 공간에서 너무 크게 일어나게 되어 다시 응집하거나 얽히게 되기 때문이라 할 수 있다. 따라서 종래의 열건조에 의하지 않고 상기의 동결건조법을 사용함으로써, 탄소나노튜브가 지나치게 산화되는 것을 막아주게 되어 재응집현상을 막아주므로 분산성이 개선되는 것으로 생각된다. 또한 동결건조에 의할 경우, 열건조에 의한 경우와 달리 입자 간에 존재하던 액체의 승화에 의해 입자간 공동(pore)이 생기게 되어, 추후 용매에 용해시 분산성이 양호해진다는 효과도 아울러 갖게 되는 것으로 판단된다.
- <32> 상기 탄소나노튜브는 다중벽탄소나노튜브 또는 단중벽탄소나노튜브 등 종류에 관계없이 사용할 수 있다. 다만, 경제적 측면에서 다중벽탄소나노튜브가 바람직하다.
- <33> 상기 제2단계의 pH를 5.0~7.0으로 조정할 수 있다. pH 5.0 미만의 경우는 과산화수소가 잔존하여 탄소나노튜브가 지나치게 산화되어 탄소나노튜브의 길이가 짧아짐으로써, 탄소나노튜브의 분산성 등에 문제가 될 염려가 있고, 과산화수소의 제거를 위해 증류수 등을 사용하여 중성조건을 맞춰줌으로써 탄소나노튜브가 지나치게 산화되

는 것을 막고자 하는 본 발명에서 pH 7.0 초과를 위해 염기성 용매 등을 사용하는 것은 무의미할 염려가 있기 때문이다.

<34> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브와 고분자를 용매 중에서 초음파처리하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법을 제공한다. 상기 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법에 의해 제조된 동결건조상태의 탄소나노튜브는 분산성이 우수하므로 상기 탄소나노튜브와 고분자를 용매 중에서 초음파처리함으로써 고분자중 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 탄소나노튜브/고분자 복합체를 얻을 수 있다.

<35> 상기 용매는 물, 테트라하이드로퓨란, N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 톨루엔, 에탄올 등일 수 있으며, 테트라하이드로퓨란이 바람직하다. 이는 상기 테트라하이드로퓨란 용매 중에서 상기 전처리 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브의 제타포텐셜이 낮은 값을 갖게 되므로, 우수한 반발력을 갖게 되어 분산성이 우수하기 때문이다.

<36> 본 발명에 사용할 수 있는 고분자는 특별히 제한되는 것은 아니나, 강도 측면에서 유리한 폴리카보네이트일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 중량 대비 탄소나노튜브 함량은 0.5~2.0중량%일 수 있으며, 0.5중량% 미만일 경우는 탄소나노튜브 함량이 적어져 전기가 전도할 수 있는 탄소나노튜브간 경로를 생성하지 못할 염려가 있고, 2.0중량% 초과일 경우는 전기전도도의 증가는 미미한 반면, 탄소나노튜브의 사용량만 증가할 염려가 있기 때문이다. 또한 본 발명에 의할 경우, 전기전도도측면에서 다중벽탄소나노튜브/폴리카보네이트의 임계함량은 0.5중량%로, 전처리하지 않은 다중벽탄소나노튜브의 경우 5.0중량%, 산화후 열건조한 다중벽탄소나노튜브의 경우는 2.0중량%인 경우에 비해 우수한 전기적 특성을 갖는다. 상기의 전기전도도측면에서 다중벽탄소나노튜브/폴리카보네이트의 임계함량이 0.5중량%라는 결과는 종래에 Potschke가 폴리카보네이트에 대한 실험에 의해 얻어낸 결과인 탄소나노튜브 임계함량 2.0중량%에 비해서 매우 적은 량의 탄소나노튜브만을 사용하여도 전기전도가 일어날 수 있다는 것을 나타내는 것으로 종래 기술에 비해 본 발명에 의할 경우 매우 뛰어난 효과를 나타내는 것임을 알 수 있다. 상기와 같은 우수한 전기적 특성을 갖는 이유는 본 발명에 의한 탄소나노튜브의 분산성이 우수하여 고분자 내에 고르게 분산될 뿐만 아니라 낮은 탄소나노튜브 함량에서도 탄소나노튜브간 네트워크를 형성하기에 적당한 길이를 갖게 되므로 전기가 전도할 수 있는 통로를 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 이상의 특성으로 말미암아 탄소나노튜브 함량이 적은 경우에도 양호한 전기전도성을 나타낼 뿐만 아니라, 저장탄성율, 점도 등의 유변학적 특성에 있어서도 우수한 특성을 발휘하는 것으로 판단된다.

<37> 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브/고분자 복합체를 제공한다. 상술한 바와 같은 이유로 상기 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브/고분자 복합체는 적절하게 산화되어 분산성이 우수한 탄소나노튜브를 사용함으로써, 고분자 내에 탄소나노튜브가 고르게 분산될 뿐만 아니라, 탄소나노튜브의 길이가 적당하여 탄소나노튜브/고분자 복합체 중 탄소나노튜브의 함량이 적은 경우에도 탄소나노튜브간 네트워크를 형성하게 되므로, 전기적 특성 및 유변학특성이 우수하게 된다.

<38> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<39> 실시예 1

<40> 과산화수소 및 초음파 처리한 탄소나노튜브를 동결건조하는 전처리

<41> 다중벽 탄소나노튜브(JEIO사; 길이 10~15mm, 지름 10~20mm, 순도 97중량% 이상급) 1.5g을 과산화수소 500ml에 넣고, 50℃에서 40kHz의 초음파 조건하에서 90분간 수행하였다. 상기 과정에서 얻어진 혼합물 용액은 상온에서 1시간 방치하여 온도를 낮춘 후 원심분리기를 이용하여 3000rpm으로 1시간 동안 원심분리하였다. 원심분리 후, 상층의 용액은 제거하고, 잔류물에 증류수를 첨가하여 3000rpm으로 10분간 원심분리하는 과정을 3회 반복하였다. 이와 같은 방법으로 혼합물 용액의 pH가 6.0이 되도록 하였다. 상기의 과정을 거친 탄소나노튜브는 동결건조기(VD-500F; Taitec사 제조)를 이용하여, 3torr의 압력과 -60℃의 온도에서, 72시간 건조함으로써 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브를 분말형태로 수득하였다.

<42> 비교예 1

<43> 과산화수소 및 초음파 처리한 탄소나노튜브를 열건조하는 전처리

<44> 다중벽 탄소나노튜브(JEIO사; 길이 10~15mm, 지름 10~20mm, 순도 97중량% 이상급) 1.5g을 과산화수소 500ml에 넣고, 50℃에서 40kHz의 초음파 조건하에서 90분간 수행하였다. 상기 과정에서 얻어진 혼합물 용액을 오븐에서

120℃에서 48시간 건조하여 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 수득하였다.

<45> 비교예 2

<46> 전처리하지 않은 탄소나노튜브

<47> 다중벽 탄소나노튜브(JEIO사; 길이 10~15mm, 지름 10~20mm, 순도 97중량% 이상급) 1.5g을 준비하였다.

<48> 실시예 2

<49> 탄소나노튜브(동결건조)/폴리카보네이트 복합체 제조

<50> 실시예 2-(1)

<51> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.97g에 대하여 0.3중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.03g을 테트라하이드로퓨란 용액 300ml 내에 폴리카보네이트와 함께 주입한 후, 6시간 동안 60℃ 온도에서 40kHz의 초음파를 가하여 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<52> 실시예 2-(2)

<53> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.95g에 대하여 0.5중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.05g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<54> 실시예 2-(3)

<55> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.93g에 대하여 0.7중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.07g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<56> 실시예 2-(4)

<57> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.9g에 대하여 1.0중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.1g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<58> 실시예 2-(5)

<59> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.8g에 대하여 2.0중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.2g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<60> 실시예 2-(6)

<61> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.7g에 대하여 3.0중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<62> 실시예 2-(7)

<63> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.5g에 대하여 5.0중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.5g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<64> 실시예 2-(8)

<65> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.3g에 대하여 7.0중량%가 되도록 실시예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.7g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<66> 비교예 3

<67> 탄소나노튜브(열건조)/폴리카보네이트 복합체 제조

- <68> 비교예 3-(1)
- <69> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.97g에 대하여 0.3중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.03g을 테트라하이드로퓨란 용액 300ml 내에 폴리카보네이트와 함께 주입한 후, 6시간 동안 60℃ 온도에서 40kHz의 초음파를 가하여 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <70> 비교예 3-(2)
- <71> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.95g에 대하여 0.5중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.05g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <72> 비교예 3-(3)
- <73> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.93g에 대하여 0.7중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.07g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <74> 비교예 3-(4)
- <75> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.9g에 대하여 1.0중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.1g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <76> 비교예 3-(5)
- <77> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.8g에 대하여 2.0중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.2g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <78> 비교예 3-(6)
- <79> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.7g에 대하여 3.0중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <80> 비교예 3-(7)
- <81> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.5g에 대하여 5.0중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.5g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <82> 비교예 3-(8)
- <83> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.3g에 대하여 7.0중량%가 되도록 비교예 1의 다중벽탄소나노튜브 0.7g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <84> 비교예 4
- <85> 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체 제조
- <86> 비교예 4-(1)
- <87> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.9g에 대하여 1.0중량%가 되도록 비교예 2의 다중벽탄소나노튜브 0.1g을 테트라하이드로퓨란 용액 300ml 내에 폴리카보네이트와 함께 주입한 후, 6시간 동안 60℃ 온도에서 40kHz의 초음파를 가하여 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.
- <88> 비교예 4-(2)
- <89> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃)

9.7g에 대하여 3.0중량%가 되도록 비교예 2의 다중벽탄소나노튜브 0.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 4-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<90> 비교예 4-(3)

<91> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.5g에 대하여 5.0중량%가 되도록 비교예 2의 다중벽탄소나노튜브 0.5g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 4-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<92> 비교예 4-(4)

<93> 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.3g에 대하여 7.0중량%가 되도록 비교예 2의 다중벽탄소나노튜브 0.7g을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 4-(1)과 동일한 방법으로 탄소나노튜브/폴리카보네이트 복합체를 제조하였다.

<94> 시험예 1

<95> 탄소나노튜브의 작용기 치환에 따른 결합 특성 시험

<96> 적외선 분광기(Perkin-Elmer FT-IR)를 사용하여 실시예 1과 비교예 2의 탄소나노튜브의 피크 분석을 수행하였다. 시료는 실시예 1과 비교예 2의 탄소나노튜브 각각에 브롬화칼륨을 넣어 압축하여 준비하였으며, 32회의 스캔을 2cm^{-1} 의 스캔속도로 평균하여 투과율 값을 구하였다.

<97> 그 결과를 도 2에 나타내었다.

<98> 도 2를 보면 실시예 1에 있어서 3300cm^{-1} , 1730cm^{-1} , 1220cm^{-1} 위치에 비교예 2에 나타나지 않은 새로운 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 각각의 피크에 해당하는 작용기는 하이드록시기(-OH), 카르보닐기(-CO), 탄소단일결합(-C-C)이며, 이와 같은 결과는 다중벽 탄소나노튜브를 산처리함으로써 치환된 카르복시기(-COOH)에 의하여 새로 생길 수 있는 작용기를 나타내며, 또한 다중벽 탄소나노튜브의 탄소 이중결합이 산화가 됨에 의해서 탄소 단일결합으로 치환된 것을 나타낸다. 따라서 본 발명에 의해 탄소나노튜브의 탄소가 카르복시기로 치환된 것을 알 수 있다.

<99> 시험예 2

<100> 탄소나노튜브의 산화로 인한 열중량 분석 시험

<101> 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2 각각의 탄소나노튜브에 대하여 열중량분석기(TGA)를 이용하여 600℃까지 승온시키며, 중량감소율을 측정하였다.

<102> 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<103> 도 3에서 보는 바와 같이 비교예 2, 실시예 1, 비교예 1의 순서로 중량감소율이 커지는 것을 알 수 있다. 즉 과산화수소처리를 한 경우의 중량감소율이 크고, 동결건조한 경우에 비해 열건조한 경우의 중량감소율이 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 산화에 의해 치환된 -OH기가 분해되기 때문인 것으로 판단되며, 따라서 열건조한 경우 산화가 가장 많이 진행되고, 동결건조한 경우 산화가 덜 진행된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 다중벽 탄소나노튜브가 과산화수소에 의한 산화반응으로 카르복실기가 치환된 것을 나타내는 것이기도 하다.

<104> 시험예 3

<105> 탄소나노튜브의 형태학적 분석 시험

<106> 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2 각각의 탄소나노튜브에 대하여, 전계방출주사전자현미경(FE-SEM) 및 투과전자현미경(TEM; JEM-2000EX/T)으로 촬영하였다.

<107> 그 결과를 도 4에 나타내었으며, 도 4의 왼쪽이 전계방출주사전자현미경에 의한 결과이며, 오른쪽이 투과전자현미경에 의한 결과이다.

<108> 도 4를 보면, 비교예 2에 비해 실시예 1, 비교예 1의 탄소나노튜브의 길이가 짧아지고 외벽의 탄소결합이 끊어져서 표면이 매끄럽지 않은 형태를 가짐을 알 수 있다. 즉 과산화수소에 의해 실시예 1, 비교예 1의 탄소나노튜브가 산화되었기 때문으로 판단된다. 또한 실시예 1의 탄소나노튜브는 비교예 1에 비해 탄소나노튜브가 적당한 길이를 가지며, 탄소나노튜브간 거리가 어느 정도 유지됨에 반해 비교예 1의 경우는 탄소나노튜브의 길이가 지

나치게 짧아져 탄소나노튜브가 응집되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 종래의 열건조에 의한 경우 건조과정 중 산화가 계속 진행되어, 탄소나노튜브가 짧아지게 되면서 반데르발스 인력이 협소한 공간에서 크게 일어나게 되어 다시 응집하거나 엮힌 것으로 판단되며, 본 발명에 의할 경우는 탄소나노튜브의 길이를 적당하게 조절하고, 엮힌 것을 풀어줄 수 있으며, 결과적으로 고분자 매트릭스 내에서 탄소나노튜브가 우수하게 분산될 수 있음을 알 수 있다.

시험예 4

탄소나노튜브의 제타전위 시험

실시에 1, 비교예 1, 비교예 2 각각의 탄소나노튜브 0.01g을 증류수(pH 7.0) 80ml에 분산시킨 후, 초음파를 이용하여 용액분산방법으로 제타전위를 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

또한 실시에 1의 탄소나노튜브 0.01g을 테트라하이드로퓨란(THF; Tetrahydrofuran), 디메틸포름아미드(DMF; Dimethylformamide), 톨루엔(toluene), 에탄올(ethanol) 각각 80ml에 분산시킨 후, 초음파를 이용하여 용액분산방법으로 제타전위를 측정하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

	실시에 1	비교예 1	비교예 2
제타 포텐셜(mV)	-32.41	-0.08	-5.61

표 2

실시에 1	증류수 (pH 7.00)	테트라하이드로퓨란 (pH 6.25)	디메틸포름아미드 (pH 8.50)	톨루엔 (pH 5.40)	에탄올 (pH 6.18)
제타 포텐셜 (mV)	-32.41	-59.425	-14.31	-13.30	-13.76

상기 표 1에서 보는 바와 같이 비교예 1이나 비교예 2에 비해 실시에 1의 제타 포텐셜이 큰 음의 값을 갖는다. 이와 같은 결과는 산화전 탄소나노튜브의 제타 포텐셜이 -5.61mV로 어느 정도의 반발력을 지니고 있었으나, 산화후 건조방식에 따라 제타포텐셜의 차이가 크게 남을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 과산화수소로 처리한 후, 열건조에 의해 과산화수소를 제거할 경우 과산화수소가 완전히 증발되지 않고 잔류하여 계속 산화가 진행되므로 탄소나노튜브의 길이가 지나치게 짧아질 뿐만 아니라 반데르발스 인력이 용매가 제거되어 좁아진 공간에서 너무 크게 일어나게 되어 다시 응집하거나 엮히게 되기 때문이라 할 수 있다.

또한 표 2에서 보는 바와 같이 다양한 용매 중에서 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제타 포텐셜을 측정한 결과, 모든 용매에서 탄소나노튜브간 반발력을 가지므로 양호한 분산성을 가진다고 할 수 있으며, 특히 테트라하이드로퓨란 용매 중에서 가장 낮은 제타포텐셜 값을 가지므로 분산성이 뛰어나다고 할 수 있다. 상기의 결과로부터 탄소나노튜브/고분자 복합체의 제조방법에 있어 특히 테트라하이드로퓨란을 용매로 사용할 경우 분산성이 우수함을 알 수 있다.

시험예 5

탄소나노튜브/고분자 복합체의 전기전도도 시험

실시에 2-(1) 내지 실시에 2-(8), 비교예 3-(1) 내지 비교예 3-(8), 비교예 4-(2) 내지 비교예 4-(4) 각각의 탄소나노튜브/고분자 복합체를 80℃에서 12시간 동안 건조한 후, 260℃에서 열간 압착(hot press)을 함으로써 필름 상태의 시편을 제작한 후, 상기 시편의 표면에 도전성 그래파이트 페인트(graphite paint)로 네개의 박형 금편(thin gold wires; 99%순도이며 0.05mm두께임.)을 붙여, 4-프로브 방법(4-probe method)에 의해 전도성을

측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

<120> 도 5를 보면 비교예 4는 실시예 2, 비교예 3에 비해 낮은 전기전도도를 나타냄을 알 수 있고, 전기적인 임계함량이 5.0중량%로 관찰되었다. 그리고 실시예 2 와 비교예 3의 경우는 2.0중량% 이상에서는 전기전도도가 유사한 값을 나타내나 0.5중량%~2.0중량% 구간에서는 실시예 2의 경우가 비교예 3에 비해 높은 전기전도도 값을 나타낼 뿐만 아니라, 전기적인 임계함량 측면에 있어서도 실시예 2는 0.5중량%인 반면 비교예 3은 2.0중량%로 본 발명에 의한 탄소나노튜브/고분자 복합체가 우수한 전기전도도를 나타냄을 알 수 있다. 그 이유는 전기전도도를 나타내기 위해선 탄소나노튜브 상호간에 연결이 되어 전기가 전도될 수 있는 탄소나노튜브 패스웨이를 생성하여야 하는데, 산화처리하지 않은 경우는 탄소나노튜브의 분산성이 약하여 탄소나노튜브가 얹히고 응집하므로 탄소나노튜브 패스웨이를 고르게 생성하기 위해서 많은 양의 탄소나노튜브가 필요하며, 열건조의 경우는 계속 산화가 진행되어 탄소나노튜브의 길이가 너무 많이 짧아지게 되므로 전기가 전도할 수 있는 탄소나노튜브 패스웨이를 생성하기 위해서 동결건조한 경우에 비해 더 많은 양의 탄소나노튜브가 필요하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

<121> 또한 본 발명에 따른 탄소나노튜브/고분자복합체의 우수한 전기전도도 특성은 전자과차폐효과에 있어서도 우수한 것으로 판단된다. 그 이유는 전자과차폐와 전기전도도는 비례하기 때문이다.

<122> 시험예 6

<123> 탄소나노튜브/고분자 복합체의 유변학 특성 시험

<124> 실시예 2-(4), 비교예 3-(4), 비교예 4-(1) 각각에 대한 유변학특성(저장탄성률, 점도)을 어드밴스드 레오메트릭 익스팬션 시스템(ARES; Advanced Rheometric Expansion System)으로 측정하였다. 260℃, 건조 질소 조건하에서, 0.1에서 100rad/s까지의 주파수 범위(frequency sweep)에서의 저장탄성률과 점도를 측정하였으며, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

<125> 도 6을 보면, 실시예 2-(4)의 저장탄성률이 비교예 3-(4), 비교예 4-(1)에 비해 높은 값을 나타냄을 알 수 있으며, 도 7을 보면 점도에 있어서도 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있다.

<126> 그 이유는 높은 점도 및 저장탄성률을 나타내기 위해선 탄소나노튜브 상호간에 있어서 연결이 되어 네트워크구조를 생성하여야 하는데, 산화처리하지 않은 경우는 탄소나노튜브의 분산성이 약하여 탄소나노튜브가 얹히고 응집하므로 네트워크 구조를 고르게 생성하기 위해 많은 양의 탄소나노튜브가 필요하며, 열건조의 경우는 계속 산화가 진행되어 탄소나노튜브의 길이가 지나치게 짧아지므로 네트워크구조를 생성하기 위해선 동결건조한 경우에 비해 더 많은 양의 탄소나노튜브가 필요하기 때문인 것으로 판단된다.

발명의 효과

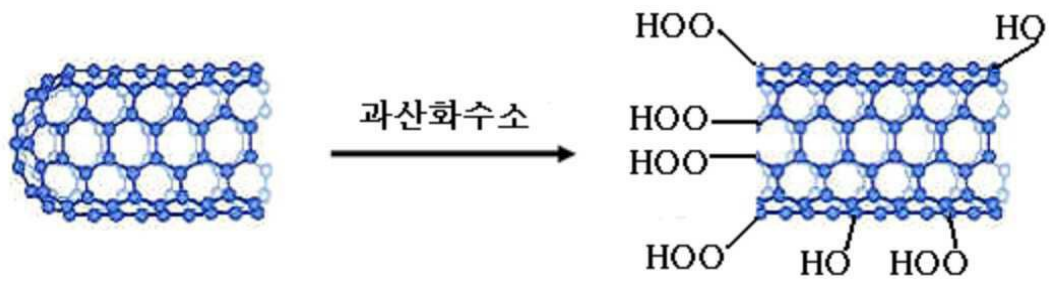
<127> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 탄소나노튜브/고분자 복합체용 탄소나노튜브의 전처리 방법은 탄소나노튜브의 분산성을 증가시키며, 분산성이 우수하고, 전기적 특성 및 유변학(Rheology)특성이 우수한 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조가 가능하다. 또한 본 발명에 따른 탄소나노튜브/고분자 복합체는 전기전도도가 우수한 결과 우수한 전자과차폐효과도 갖는다.

도면의 간단한 설명

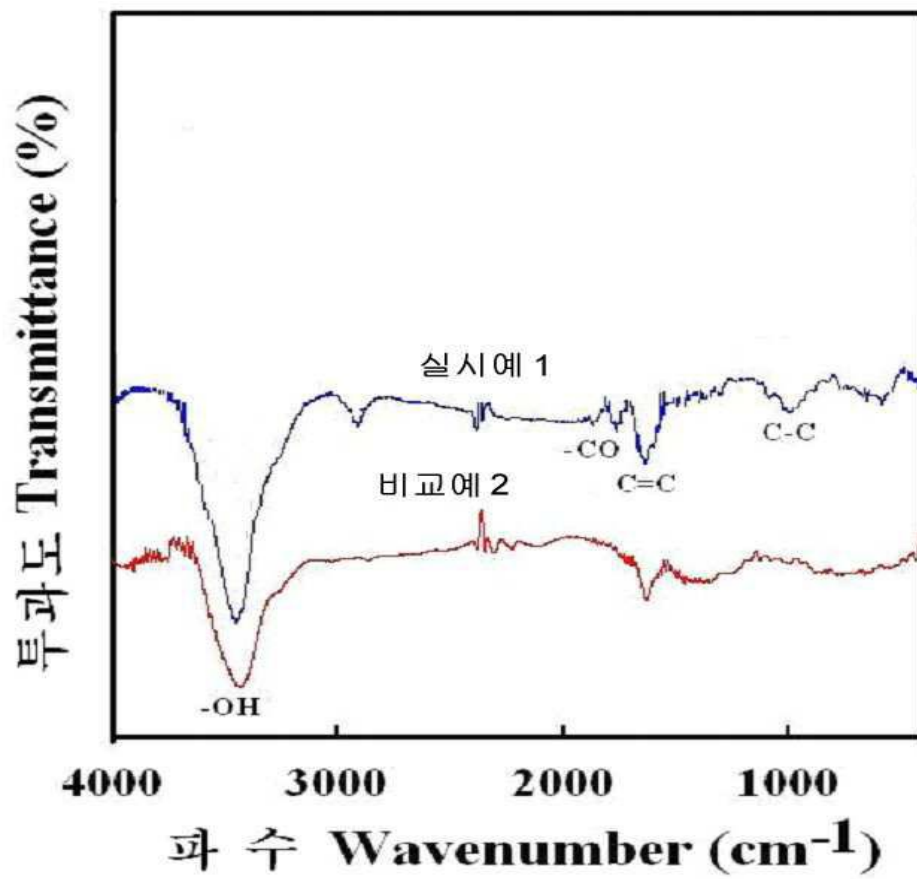
- <1> 도 1은 과산화수소를 이용하여 산처리한 다중벽 탄소나노튜브의 화학적 구조를 나타낸 그림이다.
- <2> 도 2는 실시예 1 및 비교예 2의 탄소나노튜브에 대한 적외선 스펙트럼을 나타낸 그림이다.
- <3> 도 3은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 탄소나노튜브에 대한 열중량분석치를 나타낸 그래프이다.
- <4> 도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 탄소나노튜브를 전계방출주사전자현미경(FE-SEM) 및 투과전자현미경(TEM; JEM-2000EX/T)으로 촬영한 결과를 나타낸 그림이다.
- <5> 도 5는 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4의 탄소나노튜브/고분자 복합체의 전기전도도를 나타낸 그래프이다.
- <6> 도 6은 실시예 2-(4), 비교예 3-(4) 및 비교예 4-(1)의 탄소나노튜브/고분자 복합체의 저장탄성률을 나타낸 그래프이다.
- <7> 도 7은 실시예 2-(4), 비교예 3-(4) 및 비교예 4-(1)의 탄소나노튜브/고분자 복합체의 점도를 나타낸 그래프이다.

도면

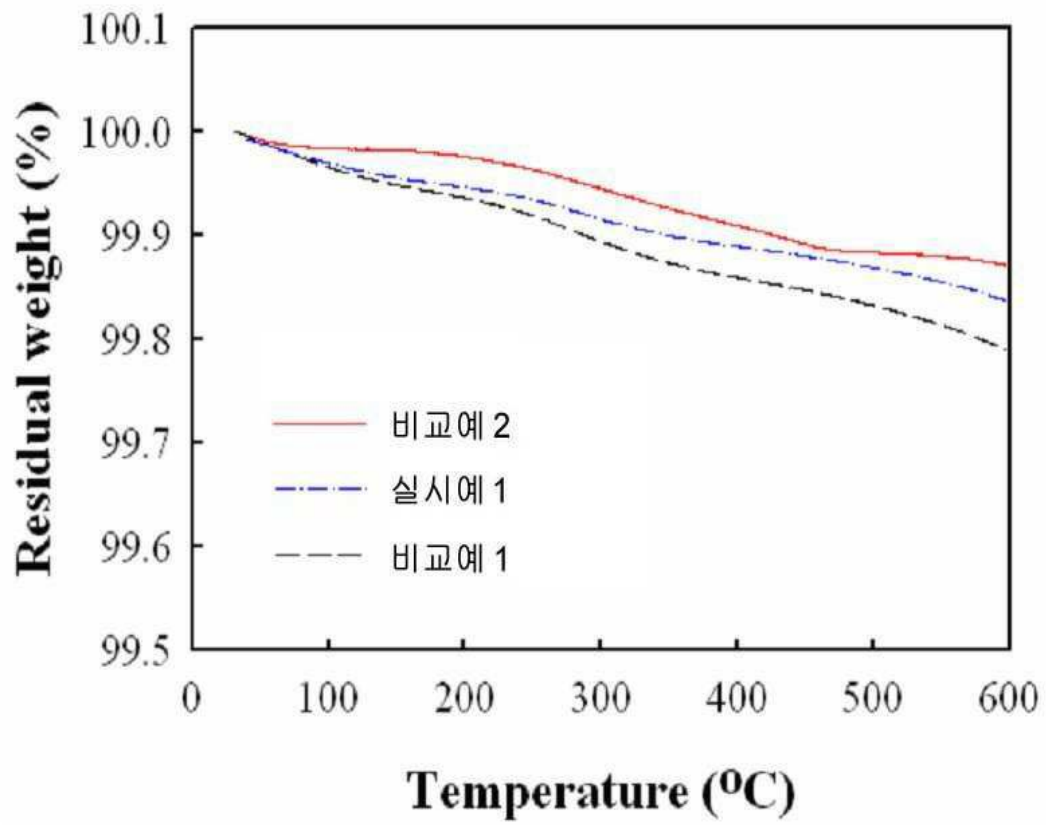
도면1



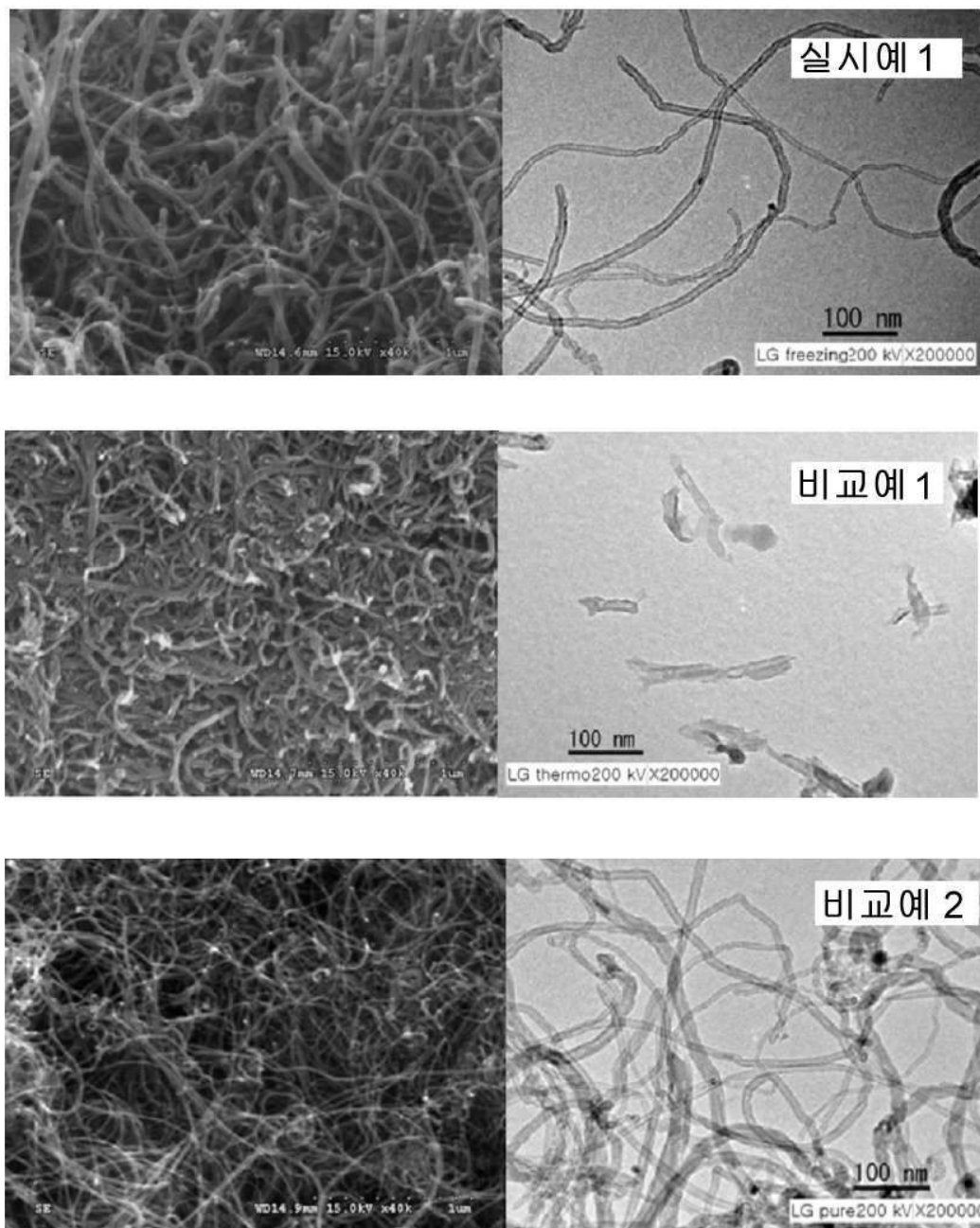
도면2



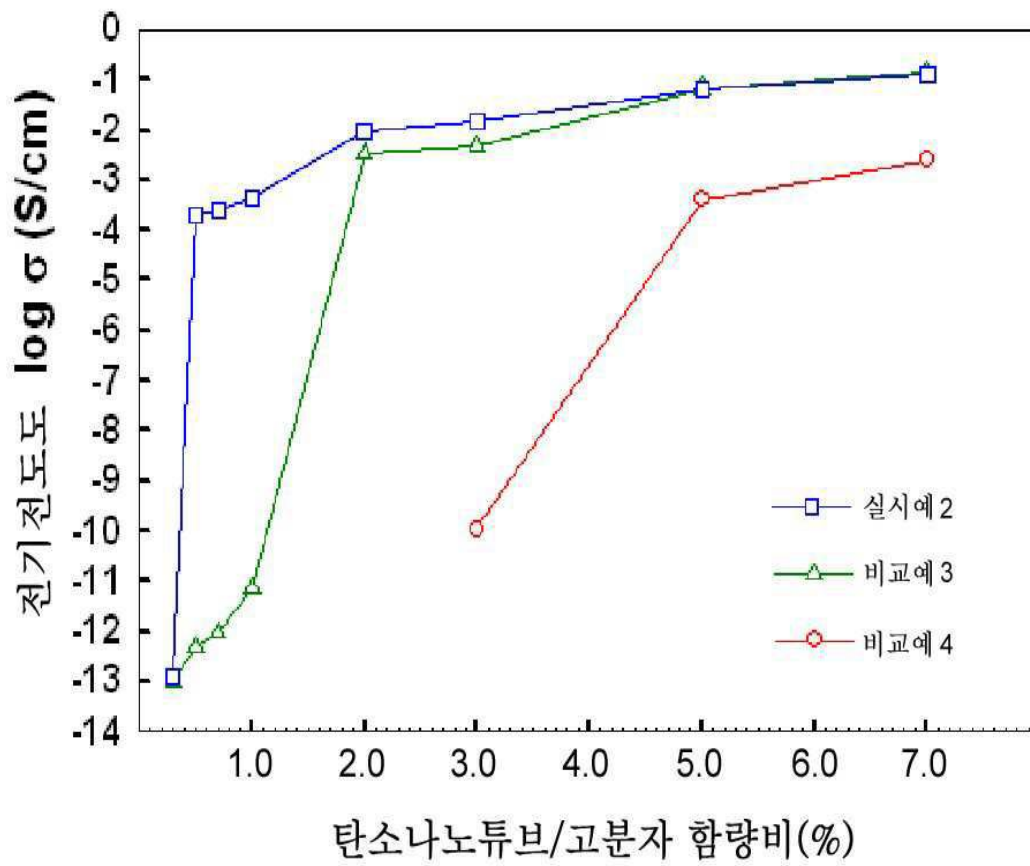
도면3



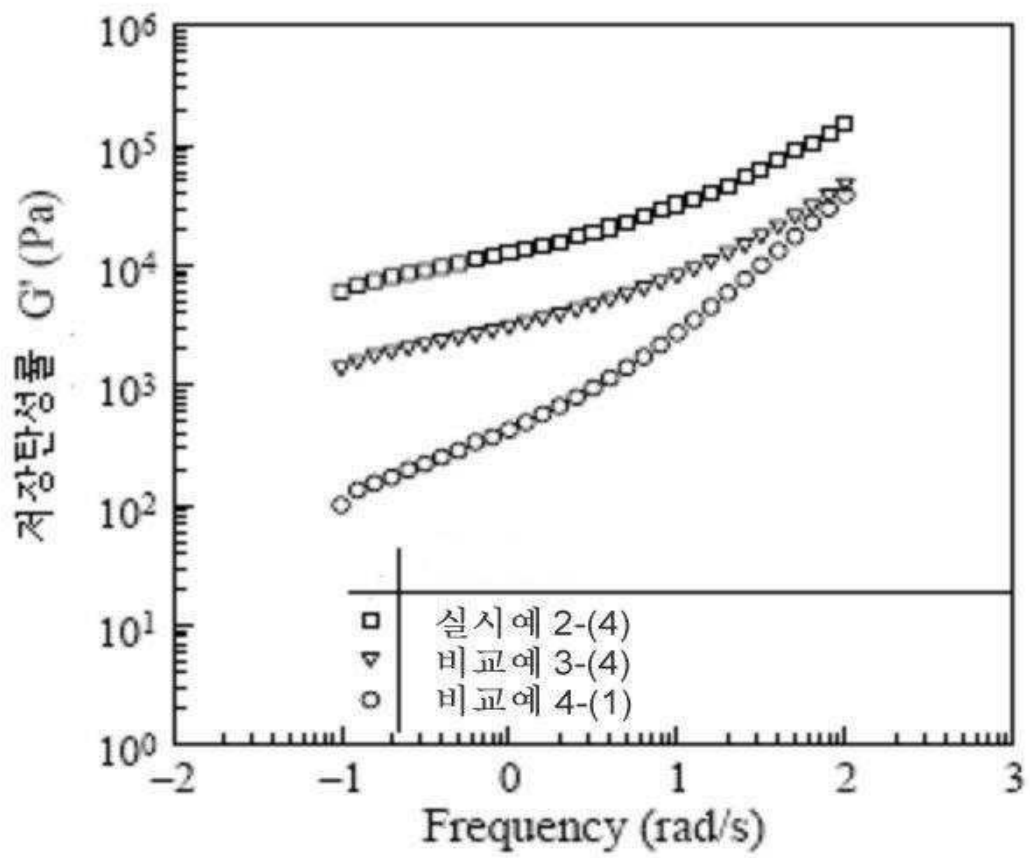
도면4



도면5



도면6



도면7

